

Дослідження та методи аналізу

УДК 622.245.4

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ АРМОВАНОГО ТАМПОНАЖНОГО МАТЕРІАЛУ

В.І. Колісник¹, В.І. Гриманюк¹, О.Г. Лазаренко²

¹ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (0342) 504691,
e-mail: drill@nung.edu.ua, tdcentre@nung.edu.ua

²ПрАТ «Нафтогазвидобування»; 01032, м. Київ, вул. Льва Толстого 57, Бізнес Центр 101 Тауер,
тел. (044) 3791349, e-mail: Oleksandr.Lazarenko@ntpb.com

Подано характеристику міцнісних властивостей розробленого армованого матеріалу та його компонентний склад. Викладено методику проведення термічного та рентгенофазного аналіз зразків досліджуваного матеріалу. На основі проведеного аналізу встановлено фазовий склад та отримано експериментальні рентгенограми зразків армованого тампонажного каменю, які тверднули в пластових умовах. Встановлено, що в армованому камені за присутності CaCl_2 відбувається зростання кількості центрів гідратоутворень, що призводить до підвищеної адгезії цементної матриці до поверхні фіброволокна. Проведені дослідження узгоджуються з результатами експериментальних досліджень резистентності поширення тріщин в тампонажному камені.

Проаналізовано динаміку зміни кривих при диференціально термічному аналізі армованого тампонажного каменю та виявлено збільшення кількісного вмісту продуктів гідратації в досліджуваному матеріалі. Встановлено зменшену глибину ендотермічних ефектів на кривих ДТГ для тампонажного каменю, що тверднув в пластових умовах, що зумовлено перекристалізацією гідратних фаз під дією надлишкового тиску та підвищеної температури.

В армованій цементній суміші виявлено підвищений вміст низькоосновних гідросилікатів, які є основними носіями міцності тампонажного каменю. Таким чином, встановлено основні причини підвищення міцнісних та деформаційних характеристик тампонажного каменю з армуючими домішками.

Ключові слова: тампонажний камінь, міцність, свердловина, фібра, рентгенофазний аналіз, диференціально-термічний аналіз.

Дана характеристика прочностных свойств разработанного армированного тампонажного материала и его компонентный состав. Предоставлено методику проведения термического и рентгенофазного анализа образцов исследуемого материала. На основании проведенного анализа установлен фазовый состав и получены экспериментальные рентгенограммы образцов армированного тампонажного камня, сформированных в пластовых условиях. Установлено, что в армированном камне в присутствии CaCl_2 происходит увеличение количества центров гидратообразования, что приводит к увеличению адгезии цементной матрицы к поверхности фиброволокна. Проведенные исследования согласуются с результатами экспериментальных исследований резистентности распространения трещин в тампонажном камне.

Проанализирована динамика изменения кривых при дифференциально-термическом анализе армированного тампонажного камня и установлено увеличение количественного состава продуктов гидратации в исследуемом материале. Установлено сокращение глубины эндотермических эффектов на кривых ДТГ для тампонажного камня, который был сформирован в пластовых условиях, что обусловлено перекристаллизацией гидратных фаз под действием излишнего давления и температуры.

В армированной цементной смеси установлена повышенная концентрация низкоосновных гидросиликатов, являющихся основными носителями прочности тампонажного камня. Таким образом, установлены основные причины повышения прочностных и деформационных характеристик тампонажного камня с армирующими добавками.

Ключевые слова: тампонажный камень, прочность, скважина, фибра, рентгенофазный анализ, дифференциально-термический анализ.

The article deals with the characteristic of strength properties of developed reinforced cement materials. The procedure of thermal and X-ray phase analysis of investigated samples is described. On the basis of conducted analysis the phase composition is determined and the experimental X-ray patterns for the reinforced cement samples formed under reservoir conditions are received. It has been determined that there is an increase in the amount of centers of hydrates in the cement stone, containing CaCl_2 . This results in increase of adhesion of cement matrix to the surface of fiber. Conducted research coincides with results of experiments with cracks extension resistance in cement stone.

The dynamic pattern of differential thermal analysis of reinforced cement material has been analyzed and the increase of hydration products in the investigated material has been determined. The reduced depth of endothermal effect for cement stone formed under reservoir conditions has been defined. It results in crystalline modification of hydrate phases under extreme pressure and thermal conditions.

The increased amount of low-basic hydrosilicate, being the main source of cement stone strength, has been discovered in the reinforced cement slurry. Thus, the basic reasons for increase of strength and deformation properties of cement stone with reinforced additives have been established.

Keywords: cement stone, strength, well, fiber, X-ray phase analysis, differential thermal analysis.

Вступ. Стратегія стабільного енергетично-го розвитку України передбачає розвідку нових родовищ вуглеводнів, розбурювання існуючих покладів та відновлення резервного фонду свердловин. Зважаючи на встановлені пріоритети, нафтогазова галузь потребує впровадження нових енергоефективних технологій за всіма напрямками виробничої діяльності, зокрема і в одному з найбільш енергозатратних процесів – спорудження свердловин. Ключовим елементом цього процесу є герметичність кріплення гірничої виробки, що характеризує роботу свердловини впродовж тривалого періоду її експлуатації. Шлях до досягнення цієї мети пролягає через використання якісних тампонажних матеріалів. Тампонажний камінь, створений на основі стандартних цементів, володіє багатьма позитивними властивостями, однак він має і цілий ряд недоліків, до яких відносять недостатню міцність на розтяг, яка в 10–20 разів менша міцності на стиск, та низьку тріщиностійкість. Водночас, в процесі спорудження та введення свердловини в експлуатацію виникає необхідність проведення різноманітних технологічних операцій, в результаті яких вищезгадані недоліки можуть стати причиною виникнення аварійних ситуацій. У зв'язку з цим, науками регулярно проводяться дослідження з вдосконалення складів тампонажних матеріалів стосовно підвищення їх міцнісних та деформаційних характеристик.

Актуальність роботи. Однією з основних умов надійної роботи свердловини є забезпечення герметичності її кріплення. Проблема підвищення якості цементування свердловини залишається актуальною через наявність напруженого стану цементного кільця під час виконання в свердловині різних технологічних операцій у ході її спорудження та експлуатації [1]. Причиною втрати герметичності цементного кільця є, насамперед, утворення тріщин в цементному камені та низька адгезія його контактних поверхонь з обсадною колоною та стінкою свердловини внаслідок дії надмірних внутрішніх навантажень на обсадну колону під час буріння, опресування і перфорації кріплення, зміни температурного режиму в свердловині та інших чинників. Таким чином, існує необхідність у розробленні нових тампонажних матері-

алів, котрі володіють підвищеними міцнісними та деформаційними властивостями.

Мета і задачі досліджень. Метою досліджень є аналіз механізму підвищення міцнісних властивостей тампонажного розчину для кріплення свердловин армованого фіброволокном з домішкою хлористого кальцію. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі: провести диференціально-термічний та рентгеноструктурний аналіз тампонажного каменю та встановити причину збільшення міцності та деформаційної здатності армованого матеріалу.

Аналіз останніх досліджень. Питаннями вдосконалення рецептури тампонажних розчинів займалися Булатов А.І., Ашраф'ян М.О., Данюшевський В.С., Карімов Н.Х., Колісник В.І., Коцкулич Я.С., Кочкодан Я.М., Тершак Б.А., Навроцький Б.І., Bezerra E., Soltanian H. і багато інших науковців.

В роботі авторів [8] подано результати експериментальних досліджень тампонажного цементу з домішкою наночастинок під комерційною назвою EX-RIPi в кількості 9% від маси цементу. Як основну перевагу тампонажного каменю з додаванням цієї домішки автори відзначають зменшення модуля Юнга на 21%, збільшення границі міцності на стискання вдвічі та коефіцієнта Пуассона у 8,0–8,3 рази. Це дало змогу збільшити навантаження на цементне кільце без втрати його цілісності та герметичності. До недоліків використання запропонованої домішки можна віднести складну технологію її виготовлення та слабку розчинність у воді (0,3 г/100 мл води при 20°C).

Не зважаючи на велику кількість проведених досліджень у цьому напрямку, проблема виникнення МКТ через негерметичність елементів кріплення свердловини все ще залишається актуальною, що пов'язано з відсутністю комплексного підходу до вирішення цієї проблеми.

Авторами [2] виконано ряд теоретичних та експериментальних досліджень, в результаті яких було розроблено та запатентовано [3] армований тампонажний матеріал (АТМ), котрий включає домішки хлориду кальцію та поліпропіленової фібри в кількості 1,5...2% та 0,5...0,6% відповідно від маси цементу, з водоцементним відношенням 0,5.

Методика проведення досліджень. Рентгенофазний аналіз проводився на дифрактографі ДРОН-3.0. Фокусування променів здійснювалося за схемою Брега-Брентано. Використовувалася рентгенівська трубка із мідним анодом. Напруга на трубці становила 30 кВ, анодний струм – 15 мА. Рентгенівський пучок колювався системою щілин Соллера та вертикальною щілиною. В якості детектора використано скінтіляційний лічильник. Реалізовувалася $\theta - 2\theta$ методика сканування зразка з вертикальною щілиною на лічильнику [4]. Запис дифрактограми здійснювався за допомогою ЕОМ в кроковому режимі.

Кристали кожної окремої хімічної сполуки дають специфічну, лише йому властиву рентгенограму з характерними величинами міжплоскощинних відстаней і певною інтенсивністю відповідних відбивань. У довідковій літературі наводяться достовірні рентгенограми більшості в'язучих речовин і продуктів їх гідратації [5]. Якісний фазовий склад речовини вивчався шляхом порівняння міжплоскощинних відстаней та їх інтенсивності з табличними даними. Ідентифікація фази вважається досить надійною, якщо на рентгенограмі спостерігається не менше трьох найбільш інтенсивних ліній. Проте, при виконанні аналізу можливе загасання і накладання деяких відбиттів.

Фазовий склад матеріалів визначався шляхом аналітичного оброблення рентгеноструктурних даних програмою FullProf методом Рітвельда. Термічний аналіз проводився на приладі синхронного термічного аналізу STA 449 F3 Jupiter. Швидкість зміни температури у ході експерименту – 10 °С за хвилину. Нагрівання проводилось до температури 900 °С. Хоча реальна температура в свердловині значно нижча за температуру нагрівання зразків, таке нагрівання необхідне для спостереження втрати маси зразків та дослідження глибини ендотермічних та екзотермічних ефектів, що дає можливість встановити утворення поверхневих комплексів у структурі каменю.

Викладення основного матеріалу. З метою більш повного розуміння природи процесу зміни властивостей тампонажного розчину та каменю після введення в нього армуючих домішок, було прийнято рішення вивчити зміни його фазового складу та фізико-хімічних процесів, які в ньому відбуваються з використанням методів динамічної термогравіметрії (ТГ), диференціальних термографічних кривих (ДТГ), диференціально-термічного аналізу (ДТА) та рентгеноструктурного аналізу.

Для встановлення фазового складу зразків тампонажного каменю було проведено рентгенодифрактометричні дослідження у віці 30 діб. При розшифруванні рентгенограм приймалося, що до складу зразків можуть входити фази основних складових цементу: трикальцієвий силікат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S аліт), двокальцієвий силікат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S беліт), трикальцієвий алюмінат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A целіт), чотирика-

льцієвий алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF браунмілерит), продукти гідратації цементів: гідрооксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гідросилікати та гідроалюмінати кальцію, гідрати алюмоферитів кальцію, гідросульфоалюмінат кальцію (еттрингіт) та ін.

Встановлено, що у всіх зразках наявні такі фази:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гідрооксид кальцію);

$\text{C}_3\text{S} - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (аліт);

$\text{C}_2\text{S} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (беліт);

$\text{C}_3\text{A} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (целіт);

$\text{C}_4\text{AH}_{13} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (трикальцієвий тринадцятиводний гідроалюмінат).

При цьому основними фазами у зразках є гідрооксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, аліт та беліт. Теоретичні рентгенограми даних фаз представлені на рисунку 1. Вони, як переважаючі, вводилися у програму для проведення кількісного аналізу. Результати наближення для кожного із зразків показано на рисунку 2.

Встановлено, що на рентгенограмах наявні також лінії, характерні для $\text{C}_3\text{A} - 4,98 \text{ \AA}; 2,696 \text{ \AA}; 2,686 \text{ \AA}$ та $2,060 \text{ \AA}$ і кристалогідрату $\text{C}_4\text{AH}_{13} - 4,90 \text{ \AA}; 3,11 \text{ \AA}; 2,62 \text{ \AA}; 1,92 \text{ \AA}; 1,76 \text{ \AA}$.

При подрібненні тампонажного каменю руйнування в більшості випадків відбувається по лінії міжфазних границь, тобто часто утворюються частинки каменю, які складаються з однієї фази. На рентгенограмах текстура каменю проявляється у підсиленні одних рефлексів і послабленні інших.

Під текстурою в даному випадку розуміють переважаючу орієнтацію крупінок фаз тампонажного каменю в певному напрямку, яка утворилася під час приготування порошкового матеріалу до зйомки на дифрактометрі. На рентгенограмах текстура проявляється у підсиленні одних рефлексів і послабленні інших. Посилення деяких рефлексів фаз, яких є мало в зразках, дало можливість їх однозначно ідентифікувати.

Три ряди штрихових ліній зеленого кольору під рентгенограмою (рис. 2) вказують на розташування дифракційних максимумів різної інтенсивності, які характерні для таких фаз тампонажного каменю (зверху вниз): гідрооксиду кальцію, аліту та беліту.

За результатами рентгенофазного аналізу встановлено, що для зразків армованого тампонажного каменю відсотковий вміст фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зростає, тобто в присутності CaCl_2 відбувається зростання кількості центрів гідратування. Збільшення кількості таких центрів призводить до підвищеної адгезії цементної матриці до поверхні фіброволокна, що узгоджується з результатами експериментальних досліджень резистентності тампонажного каменю.

Ці зміни свідчать як про прискорюючу дію хлориду кальцію на гідратацію тампонажного розчину, так і про збільшення кількісного вмісту продуктів гідратації в армованому тампонажному камені, що не суперечить, а доповнює результати досліджень авторів [6].

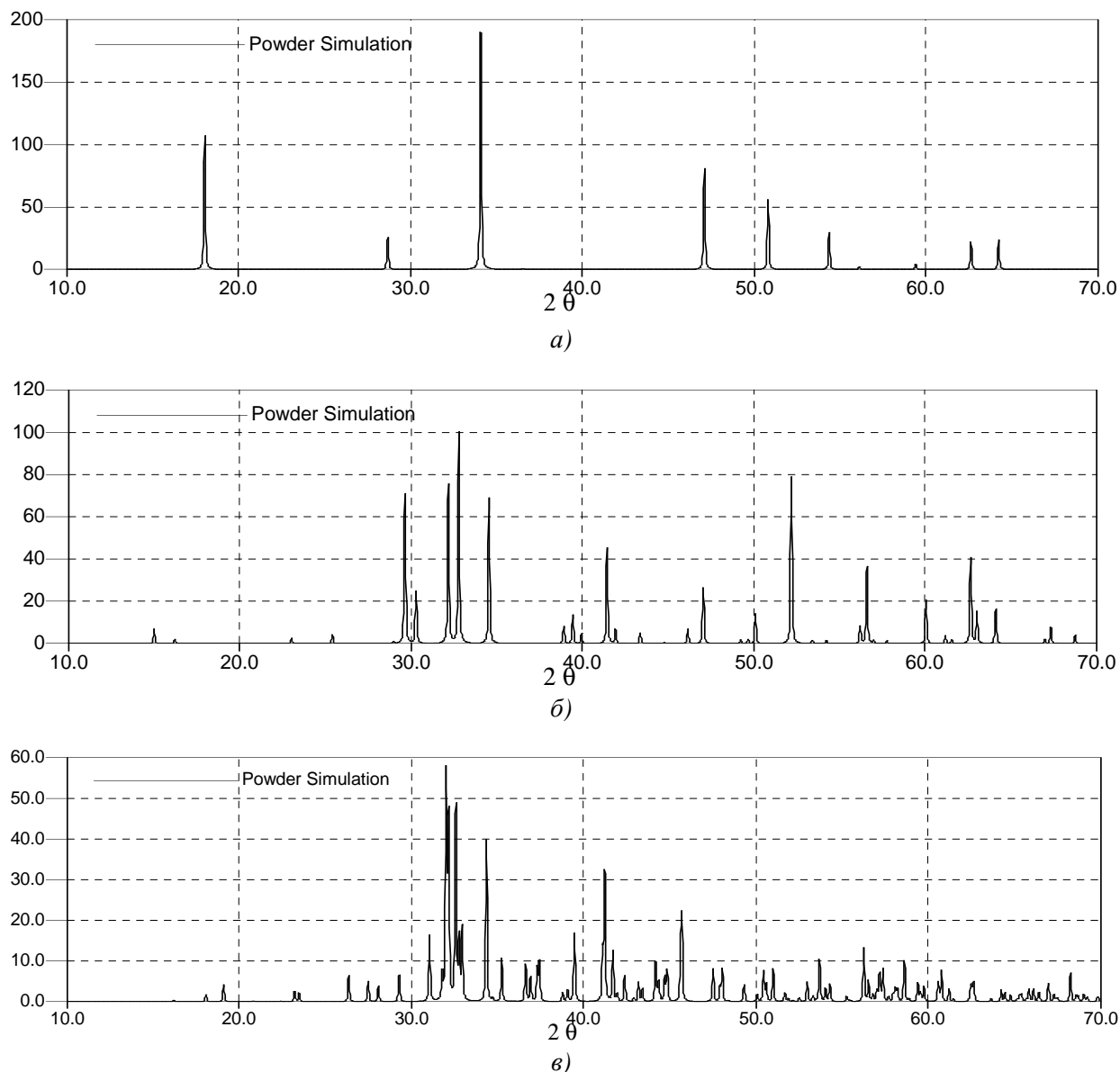


Рисунок 1 – Теоретичні рентгенограми гідроксиду кальцію (а), аліту (б) та беліту (в)

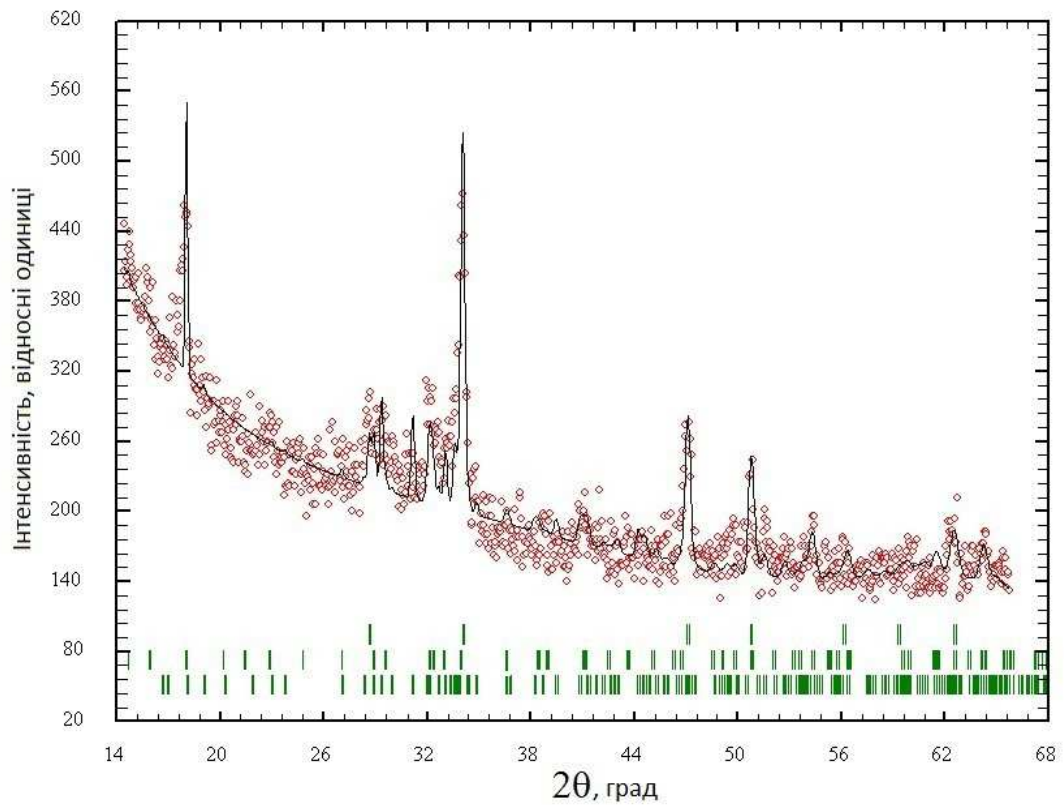
Порівняльною оцінкою кривих динамічної термогравіметрії, зображених на рис. 3, встановлено, що втрата маси зразків з ПЦТ-І-50 відбувається повільніше порівняно з армованим тампонажним каменем. Це пояснюється меншою втратою частки води під час проходження фазових перетворень низькоосновних гідратів.

Підвищення інтенсивності втрати маси зразків, що тверднули в нормальних умовах (криві 2 і 3, рис. 4 а) порівняно зі зразками, що тверднули пластових умовах (криві 2 і 3, рис. 4 б), свідчить про підвищений вміст низькоосновних гідросилікатів, які є основними носіями міцності тампонажного каменю. Одержані результати добре узгоджуються з результатами досліджень міцності тампонажного каменю [2].

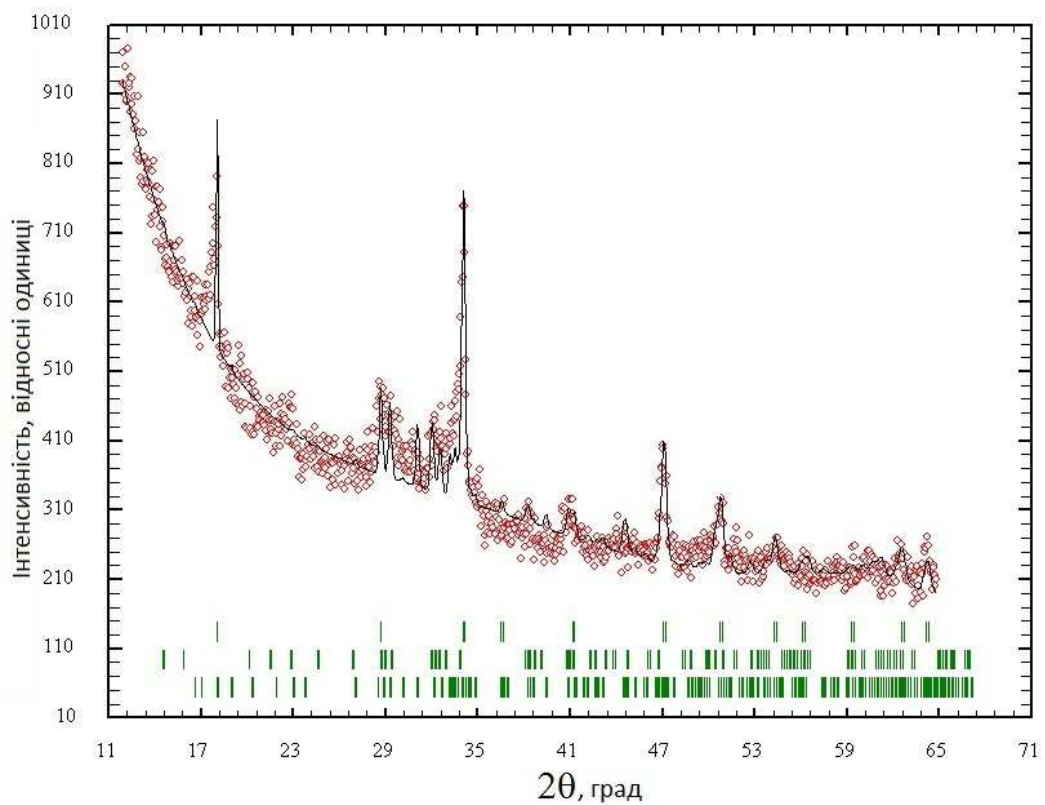
Аналогічний характер зміни спостерігається і для диференціально-термічних кривих (рис. 5). Глибина ендотермічних ефектів на кривих ДТГ для тампонажного каменю, що тверднув в пла-

стових умовах, дещо менша порівняно із зразками аналогічного компонентного складу, котрі сформовані в нормальних умовах. Таке явище зумовлене перекристалізацією гідратних фаз під дією надлишкового тиску та підвищеної температури, що є причиною збільшення міцності тампонажного каменю [7].

Найвища міцність тампонажного каменю на розтяг та стискання спостерігається при концентрації домішок ППФ та CaCl_2 відповідно 0,5 – 0,6% та 2 – 2,5%. Міцність на розтяг та стискання порівняно з міцністю тампонажного каменю з ПЦТ-І-50 у віці 28 діб вища в 2,4 та 1,8 рази відповідно (рис. 6). Таким чином, введення домішок ППФ та CaCl_2 у вищезгаданих концентраціях є найбільш ефективним з точки зору збереження цілісності тампонажного каменю в заколонному просторі свердловини, що забезпечує підвищення надійності та продовження терміну безаварійної роботи кріплення свердловини.

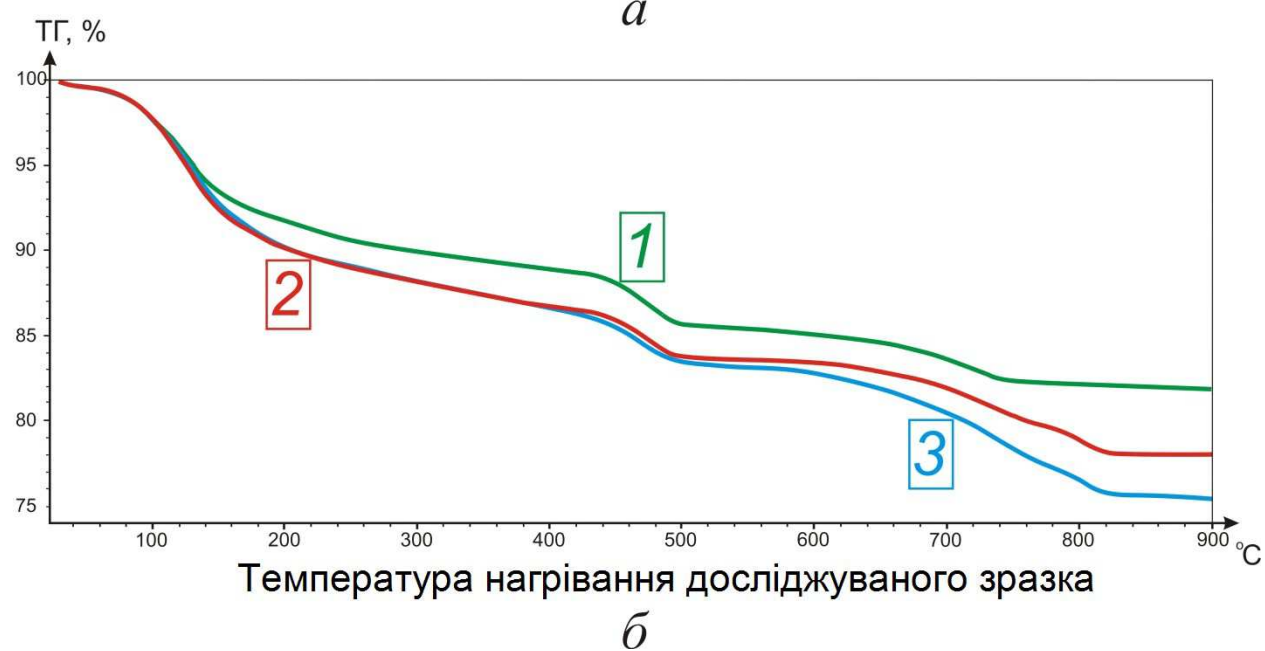
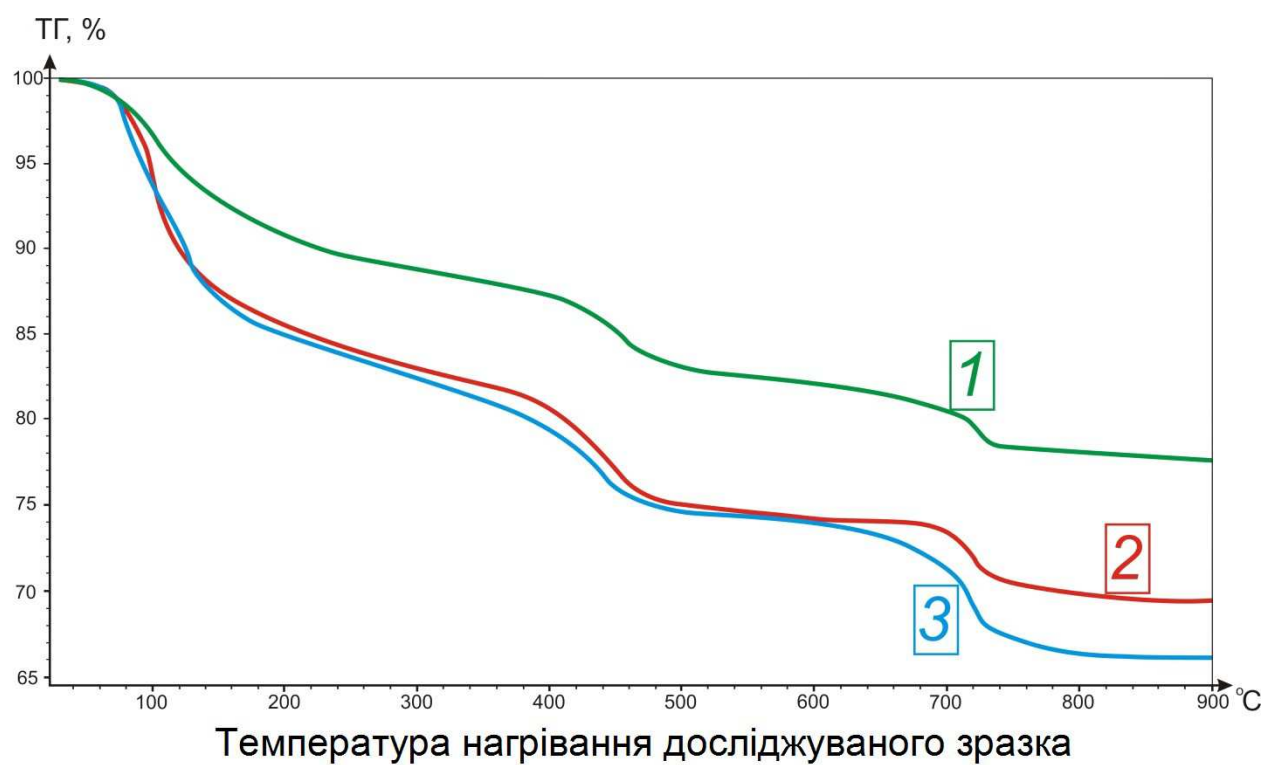


а)



б)

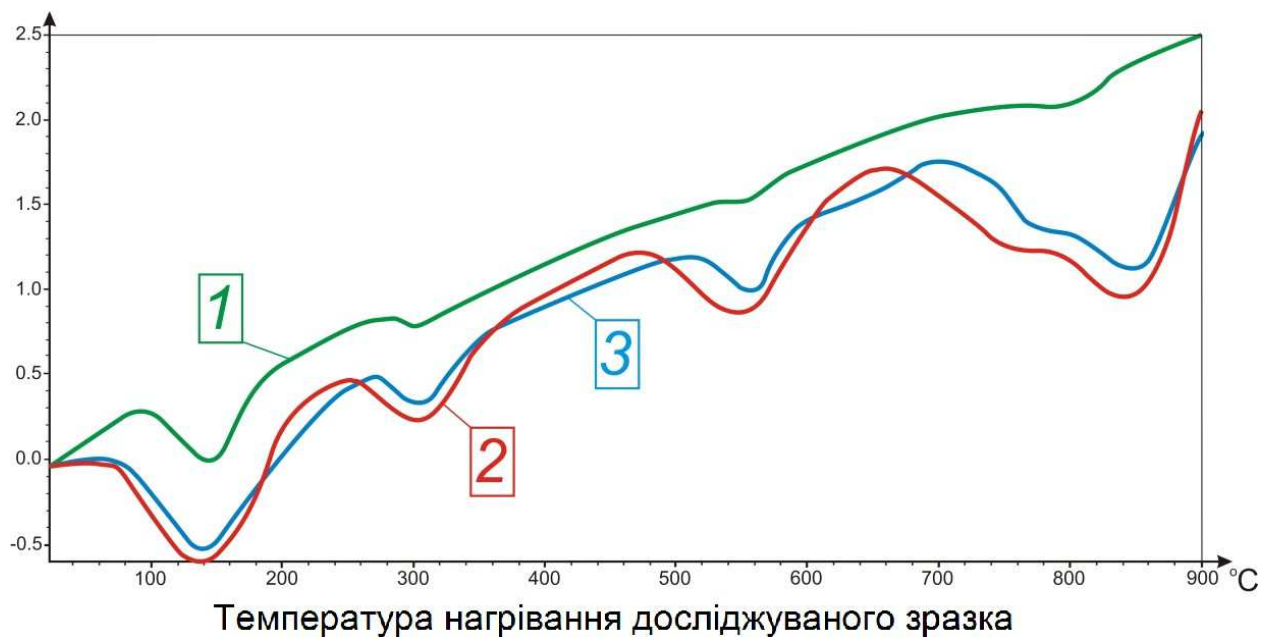
Рисунок 2 – Експериментальна (червона) та теоретична (чорна) рентгенограми тампонажного каменю з ПЦТ-I-50 (а) та армованого тампонажного каменю (б), які тверднули в пластових умовах



1 – ПЦТ-I-50;
 2 – тампонажний камінь з домішкою 2% CaCl_2 ;
 3 – тампонажний камінь з домішкою 2% CaCl_2 та 0,5% ППФ

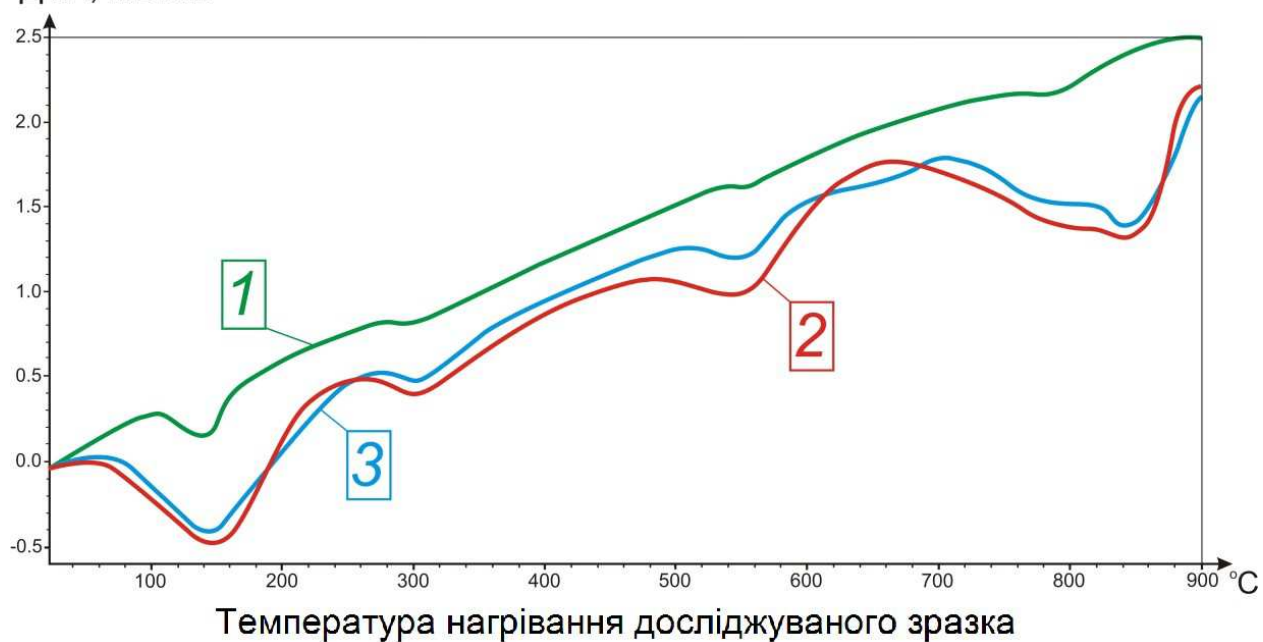
Рисунок 3 – Криві ТГ для зразків тампонажного каменю, що тверднули в нормальних (а) та пластових (б) умовах

ДТА, мВт/мг



a

ДТА, мВт/мг



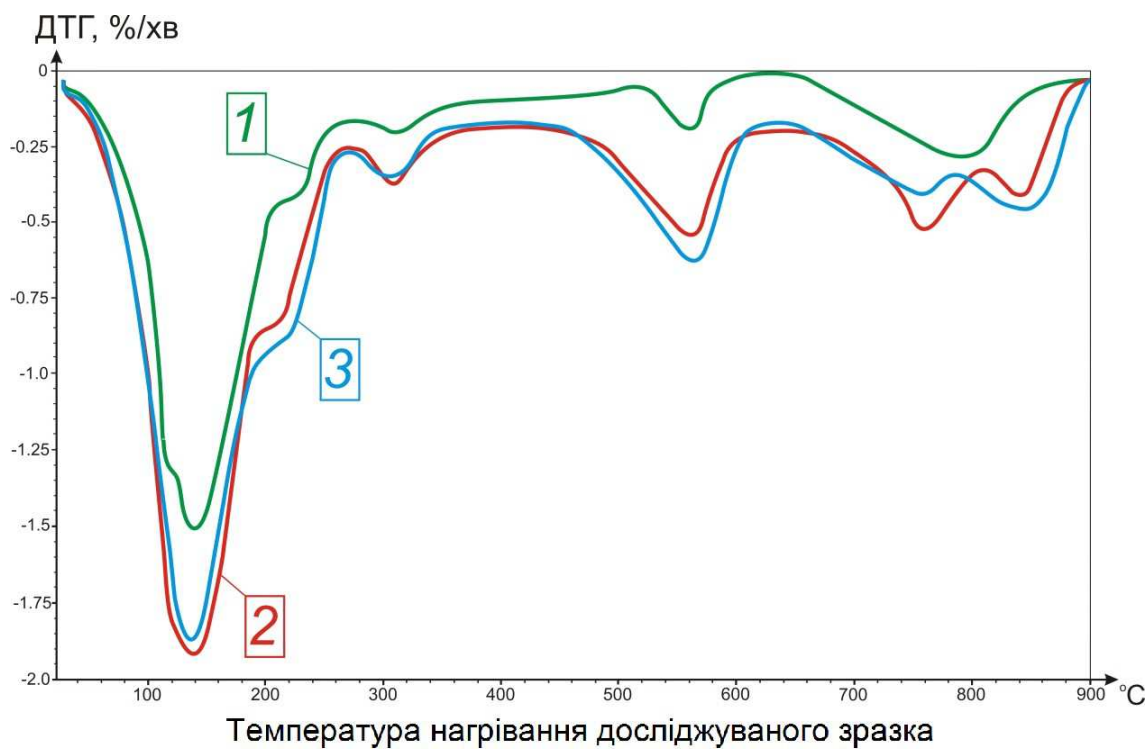
б

1 – ПЦТ-І-50;

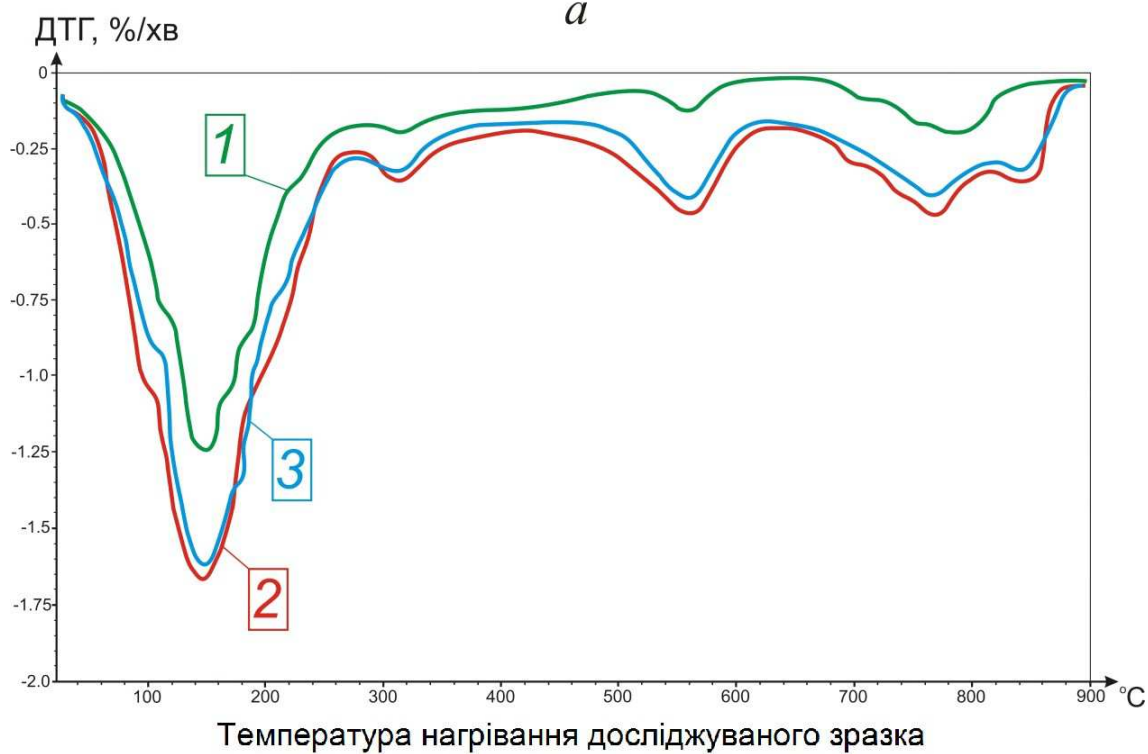
2 – тампонажний камінь з домішкою 2% CaCl_2 ;

3 – тампонажний камінь з домішкою 2% CaCl_2 та 0,5% ППФ

Рисунок 4 – Криві ДТА для зразків тампонажного каменю, що тверднули в нормальних (а) та пластових (б) умовах



a



б

1 – ПЦТ-І-50;
 2 – тампонажний камінь з домішкою 2% CaCl_2 ;
 3 – тампонажний камінь з домішкою 2% CaCl_2 та 0,5% ППФ

Рисунок 5 – Криві ДТГ для зразків тампонажного каменю, що тверднули в нормальних (а) та пластових (б) умовах

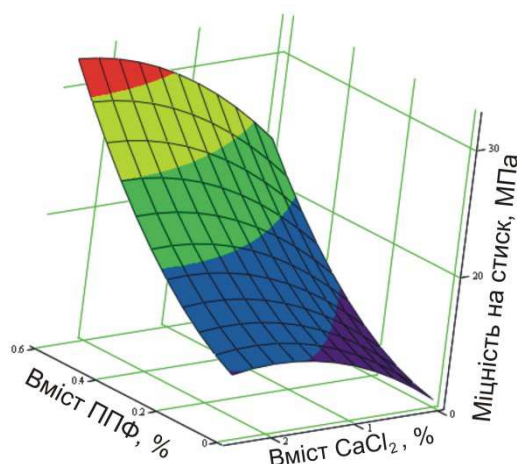


Рисунок 6 – Зміна міцності АТМ на стиснення у віці 28 діб

Наукова та практична цінність отриманих результатів. Дослідженнями встановлено основу механізму збільшення міцності та деформаційних характеристик фіброармованого тампонажного каменю, а саме – підвищена кількість центрів гідратоутворень на поверхні ППФ за рахунок утворення поверхневих комплексів між CaCl_2 та продуктами гідратації аліту внаслідок перекристалізації гідратних фаз тампонажного каменю за допомогою дифузії хлорид-іонів у ґратку гідросилікатів.

Висновки

За результатами аналізу характеру кривих ДТА (рис. 4) можна зробити такі висновки:

1. Ендотермічний ефект в діапазоні зміни температур 140–160 °С для тампонажного каменю з домішками CaCl_2 та ППФ (криві 2 та 3) став більш глибоким порівняно з зразком тампонажного каменю ПЦТ-I-50, що пояснюється плавленням ППФ у складі каменю та випаровуванням води.

2. Чіткий прояв ендотермічного ефекту в діапазоні температур 300–320 °С пов'язаний з утворенням поверхневих комплексів між CaCl_2 та продуктами гідратації аліту.

3. Спостерігається поява екзотермічного ефекту в діапазоні 680–720 °С з наступним проявом ендотермічного спаду в межах 720–860 °С, що, ймовірно, пов'язано з входженням хлорид-іонів у ґратку гідросилікатів.

1 Мельников Ю.В. Нарушение контактов цементного кольца с обсадной колонной и стенками скважины при проведении технологических операций в этой колонне / Ю.В. Мельников, А.А. Утробин, В.Г. Смоляников // Бурение. – 1997. – № 4. – С.177-183.

2 Коцкулич Я.С. Вибір складу армованих тампонажних розчинів / Я.С. Коцкулич, В.І. Гриманюк // ДонНТУ: Серія «Гірничо-геологічна». – 2011. – 14(181). – С. 122-126.

3 Пат. 69769 Україна, МПК С09К 8/42 Армований тампонажний розчин для цементування низькотемпературних нафтових і газових свердловин / В.І. Гриманюк, Я.С. Коцкулич, В.І. Колісник. – Заявл. 07.11.2011; Опубл. 10.05.12, Бюл. № 9. – 5 с.

4 Франк-Каменецкий В.А. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / В.А. Франк-Каменецкий. – Л.: Недра, 1975. – 399 с.

5 Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.

6 Рамачандран В.С. Добавки в бетон / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М. Коллепарди [и др.]. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

7 Шуть К.Ф. Технические условия и методы испытания тампонажных цементов / К.Ф. Шуть. – М.: РГУНиГ им. Губкина, 2005. – 152 с.

8 Soltanian H. A new cement additive to improve the physical properties of oil well cement and to enhance zonal isolation / H. Soltanian, A. Khojastefar, A. Ghorban. – Journal of Petroleum Science and Technology, Tehran, Iran: April. – 2013. – № 3(1). – P. 31–38.

Стаття надійшла до редакційної колегії
14.09.16

Рекомендована до друку
професором Чудиком І.І.
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
д-ром техн. наук Іванишиним В.Я.
(ПрАТ «Нафтогазвидобування», м. Київ)